

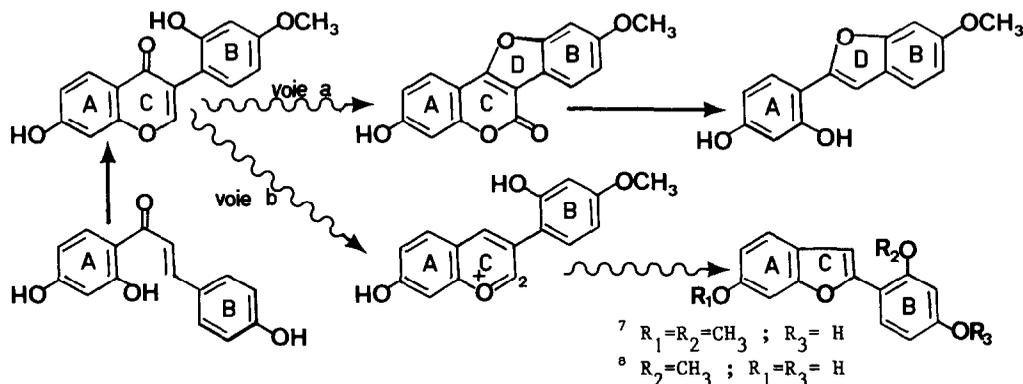
REARRANGEMENT DU CATION ISOFLAVYLIUM EN ARYL-2 BENZOFURANNE

Colette DESCHAMPS-VALLET*, Jean-Baptiste ILOTSE[§], Michèle MEYER-DAYAN et Darius MOLHO
 Laboratoire de Chimie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75231-Paris CEDEX 5.

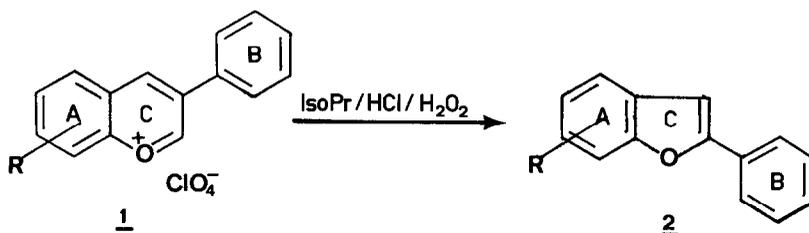
Easy conversion of isoflavylum salts into 2-arylbenzofurans under mild perhydrol oxidation conditions suggests an alternative biogenetic pathway.

Les aryl-2 benzofurannes isolés des Légumineuses, dont certains sont des phytoalexines, coexistent dans une même plante avec des composés isoflavoniques de type coumestanne, ptérocarpane, isoflavanne, isoflavène ou isoflavone. L'examen du mode de substitution du noyau A et du groupement phényle latéral B suggère des filiations biogénétiques communes entre tous ces composés¹. Aucune biosynthèse d'aryl-2 benzofuranne n'a cependant encore été démontrée avec des traceurs radioactifs.

Une hypothèse consiste à envisager l'ouverture du noyau lactonique C d'un coumestanne, le noyau D restant intact (voie a)^{2,3}. Elle semble cohérente pour *Pterocarpus indicus*^{1a} et *Myroxylon balsamum*^b. Cependant cette théorie n'explique pas l'origine du néoraufuranne dissymétrique trouvé dans *Neorautanenia edulis*⁶, avec un isoflavène et un isoflavanne substitués de manière identique sur le noyau A. Dans ce cas une autre voie pourrait être envisagée (voie b) : la contraction du cycle C d'un ion isoflavylum avec perte du carbone en 2 et formation du noyau furannique à partir de ce même noyau. Cette hypothèse s'appliquerait également à *Vigna unguiculata*⁷ et à *Tetragonolobus maritimus*⁸. Les deux voies auraient comme précurseur la dihydroxy-2',7 méthoxy-4' isoflavone, elle-même provenant de la trihydroxy-2',4',4 chalcone.^b



Nous décrivons ici une réaction⁹ qui transforme directement un cation isoflavylum 1 (R = H) en aryl-2 benzofuranne 2 (R = H), par oxydation ménagée au moyen de l'eau oxygénée. Une telle réaction constituerait une deuxième voie biogénétique pour certaines plantes, bien que de tels ions n'aient pas encore été trouvés à l'état naturel.



Le perchlorate d'isoflavylum 1a¹⁰ et ses dérivés 1b à 1i¹¹ s'obtiennent par condensation d'*o*-hydroxybenzaldéhydes avec l'acétal diméthylque du phénylacétaldéhyde. Le traitement de ces sels par l'eau oxygénée dans un mélange isopropanol/HCl provoque une contraction du cycle C conduisant ainsi directement aux phényl-2 benzofurannes 2a à 2i¹², identifiés par les méthodes physiques et spectrales, et caractérisés par les complexes colorés qu'ils forment avec la trinitro-2,4,7 fluorénone¹³. La réaction s'accompagne d'un dégagement d'acide formique, isolé et caractérisé sous forme de formiate de baryum. Conformément aux indications figurant sur le tableau ci-dessous, la transformation des perchlorates d'isoflavylum 1 en phényl-2 benzofurannes 2 s'effectue avec de bons rendements quelles que soient la nature et la position du substituant R placé sur le noyau A et sans qu'il soit nécessaire de protéger les groupements hydroxyles libres.

Perchlorate d'isoflavylum			Phényl-2 benzofuranne			Rdt	Complexe avec TNF	
<u>1</u>	R	F°C	<u>2</u>	R	F°C	%	F°C	Couleur
a	H	148	a	H	118	97	170	orange
b	OMe-6	170	b	OMe-5	127	96	174	jaune
c	OMe-7	220	c	OMe-6	80	40	169	marron
d	OMe-8	175	d	OMe-7	74	70	170	orange
e	OH-6	180	e	OH-5*	186	65	158	rouge
f	OH-7	208	f	OH-6	167	50	178	marron
g	benzo-5,6	204	g	benzo-4,5**	139	98	168	violet
h	benzo-7,8	215	h	benzo-6,7**	110	65	170	orange
i	Cl-6	170	i	Cl-5	156	80	168	orange

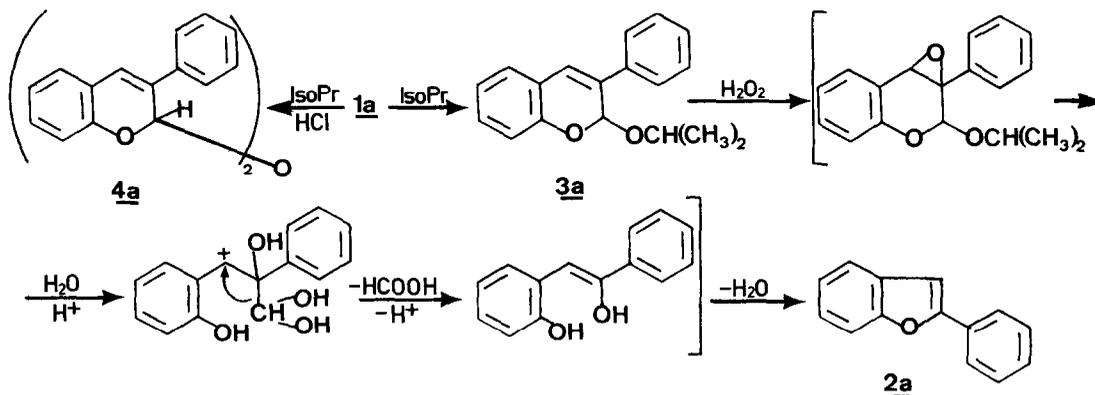
* Acétoxy-5 phényl-2 benzofuranne, F : 156°C ; TNF (orange) F : 140°C.

** Nomenclature officielle : 2g naphtho(2,1-b) furanne ; 2h naphtho(1,2-b) furanne.

Pour mieux comprendre le processus réactionnel, nous avons étudié le rôle de chacun des réactifs. Ainsi le traitement de 1a par l'isopropanol seul conduit à l'isopropoxy-2 isoflavène-3 3a (F : 65°C)¹⁴. L'isopropanol et l'acide chlorhydrique (10 / 1) sans eau oxygénée provoquent une dimérisation avec formation de l'oxy-2,2' diisoflavène-3 4a (F : 240°C)¹⁵, caractérisé par ses fragmentations en spectrométrie de masse¹⁶.

La réactivité du perchlorate d'isoflavylum 1a se situe donc préférentiellement en position 2. Nous pouvons en déduire le schéma suivant, qui implique la formation d'un acétal mixte, puis d'un époxyde, lequel subit après protonation un réarrangement, suivi d'un retro-

Claisen, pour former une (hydroxy-2 phényl)-2 phényl-1 éthanone. Celle-ci se déshydrate aussitôt étant donné l'acidité du milieu. Ce schéma s'apparente à celui démontré par le marquage isotopique des époxydes de chalcones¹⁷.



D'autres auteurs ont obtenu une contraction du noyau pyrylium avec l'eau oxygénée à partir, successivement du perchlorate de diphénylbenzopyrylium¹⁸, du perchlorate de trialkyl-2,4,6 pyrylium¹⁹ et du chlorhydrate ou ferrichlorure d'alkyl-3 ou alkoxy-3 flavylum^{20a}. Cette dernière s'effectue sans départ d'un chaînon carboné et aboutit à des aryl-2 benzofuranes substitués en 3, utilisés ensuite pour la synthèse de coumestannes^{20b}.

Nous apportons ici un exemple de conversion chimique d'un cation isoflavylium en phényl-2 benzofuranne non substitué en position 3, établissant pour la première fois un lien biomimétique entre ces deux types de composés. De plus, cette oxydation acido-catalysée peut être considérée comme une méthode préparative pour la synthèse d'aryl-2 benzofuranes substitués sur le noyau A et ceci en une seule étape.

REFERENCES ET NOTES

§ J.B.ILOTSE remercie le Ministère de l'Education nationale du Gabon pour l'aide matérielle dont il bénéficie.

- 1-^aR.G.COOKE et I.D.RAE, Austral.J.Chem., 1964, 17, 379. ^bP.DEWICK, Phytochemistry, 1977, 16, 93.
- 2- R.G.COOKE et R.M.McQUILKIN, Austral.J.Chem., 1969, 22, 2395.
- 3- T.R.SESHADRI, Phytochemistry, 1972, 11, 881.
- 4- A.B.de OLIVEIRA, M.IRACEMA, L.M.MADRUGA et O.R.GOTTLIEB, Phytochemistry, 1978, 17, 593.
- 5- A.L.LIVINGSTON, S.C.WITT, R.E.LUNDIN et E.M.BICKOFF, J.org.Chem., 1965, 30, 2353.
- 6- A.J.BRINK, G.J.H.RALL et J.P.ENGELBRECHT, Tetrahedron, 1974, 30, 311.
- 7- N.W.PRESTON, K.CHAMBERLAIN et R.A.SKIPP, Phytochemistry, 1975, 14, 1843.
- 8- J.L.INGHAM et P.M.DEWICK, Phytochemistry, 1978, 17, 535.
- 9- M.MEYER-DAYAN, C.DESCHAMPS-VALLET, J.B.ILOTSE, B.BODO et D.MOLHO, VIth Internation.Congr. Heterocyclic Chemistry, Tehran, 6-13 juillet 1977, Actes p.388.
- 10-P.BOUVIER, J.ANDRIEUX et D.MOLHO, Tetrahedron Letters, 1974, p.1033.
- 11-J.B.ILOTSE, C.DESCHAMPS-VALLET et D.MOLHO, Bull.Mus.nation.Hist.nat., 3ème Sér., Sci.phys.-chim., 1977, n°17, 97. Chem.Abstr., 1978, 89, 163355w.

- 12 - Technique générale : Le perchlorate d'isoflavylium 1a, 1g (0,003 mole), est ajouté au mélange isopropanol/acide chlorhydrique 12N/eau oxygénée 110 vol. dans les proportions suivantes : 70/7/0,3 cm³, et chauffé à l'ébullition pendant 1 h. La solution est ensuite versée sur de la glace. Le précipité, filtré, puis lavé à l'eau, est séché et recristallisé.
- 13 - Ces complexes ne sont pas obtenus avec les aryl-3 benzofurannes. W.DAVIES et S.MIDDLETON, J.chem.Soc., 1958, p.822.
Pour la technique, voir M.ORCHIN, L.REGGEL et E.O.WOOLFOLK, J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 1225.
- 14 - 3a : Isopropoxy-2 isoflavène-3 : F : 64°C (isopr.) ; IR (KBr) : ν_{CH_3} 2930 , $\nu_{\text{CH=}}$ 1630 et $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1230 et 1260 cm⁻¹ ; RMN (CDCl₃) δ_{ppm} : 7,68-6,93 (10H, m, 9H arom.+ H-4), 6,06 (1H, s, H-2), 4,45-4,04 (1H, m, O-CH<), 1,30-1,10 (6H, d, J=6,5 Hz, 2CH₃).
- Masse : l'ion moléculaire est très peu abondant, le pic m/e 207 (100 %) est dû au cation isoflavylium ; les pics m/e 208 (72 %) et m/e 222 (7 %) correspondent respectivement à l'isoflavène et à la phényl-3 coumarine. On observe en outre m/e 194 (18 %), m/e 178 (69 %) et m/e 165 (48 %).
- 15 - 4a : Oxy-2,2' diisoflavène-3 : F : 210°C (acétone); IR (KBr) : $\nu_{\text{CH=}}$ 1630, 1610 et $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1220 cm⁻¹ ; RMN (DMSO-D₆) δ_{ppm} : 7,57-6,98 (20H, m, 18H arom.+2 H-4), 6,83 (2H, s, 2 H-2).
- Masse : m/e 430 (62,5 %), m/e 222 (56 %), m/e 208 (100 %), m/e 207 (97 %), m/e 194 (65 %), m/e 178 (85 %) et m/e 165 (75 %).
- 16 - J.O.OLUWADIYA et W.B.WHALLEY, J.chem.Soc., Perkin I, 1977, p.88.
- 17 - H.O.HOUSE, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 2298 ; W.D.OLLIS, K.L.ORMAND et I.O.SUTHERLAND, Chem.Comm., 1968, p.1237 et J.chem.Soc., sect.C, 1970, p.119.
- 18 - W.DILTHEY et F.QUINT, J.prakt.Chem., 1931, 131, 1 et J.W.SCHULENBERG et S.ARCHER, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 2035.
- 19 - A.T.BALABAN et C.D.NENITZESCU, Chem.Ber., 1960, 93, 599.
- 20 - ^aL.JURD, Chem.& Ind., 1963, p.1165 ; J.org.Chem., 1964, 29, 2602 ; Tetrahedron, 1966, 22, 2913.
^bL.JURD, J.org.Chem., 1964, 29, 3036.

Remerciements

Nous remercions MM. J.-P. BROUARD et D.DAVOUST pour les spectres de masse (THN-208) et de RMN (Brucker WP 80 DS).

(Received in France 13 January 1979)